

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197051

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月 8 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 現像剤

① 特 願 昭58—72431

② 出 願 昭58(1983) 4 月25日

⑦ 発 明 者 竹之内雅典  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑧ 発 明 者 浦和茂登男  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 末松浩之

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 今井栄一

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号

⑦ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

現像剤

2. 特許請求の範囲

ベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体を含む現像剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる現像剤に関し、特に正帯電性現像剤に関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書等、多数の方法が知られている。

又、電気的潜像を現像剤（一般にトナー）を用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,874,063号、同2,618,552号、同2,221,776号、同3,909,258号各明細書等に記載されている如く、種々知られている。

これらの現像法に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。例えば、

ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1～30μ程度に微粉砕した粒子がトナーとして用いられている。磁性トナーとしてはマグネタイトなどの磁性体粒子を含有せしめたものが用いられている。いわゆる二成分現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリアー粒子と混合されて用いられる。

この様な乾式現像用トナーに用いられる正電荷制御剤としては、例えば一般にアミノ化合物、第4級アンモニウム化合物および有機染料特に塩基性染料とその塩である。通常の正電荷制御剤は、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニヤ及びクリスタルバイオレット等である。特にニグロシン塩基及び、ニグロシンヒドロクロライドがしばしば正電荷制御剤として用いられている。これらは、通常熱可塑性樹脂に添加され、加熱溶融分

散し、これを微粉砕して、必要に応じて適当な粒径に調整され使用される。

しかしながら、これらの電荷制御剤としての染料は、構造が複雑で性質が一定していなく、安定性に乏しい。また、熱湿練時の分解、機械的衝撃、摩擦、温湿度条件の変化、などにより分解又は変質し、電荷制御性が、低下する現象を生ずる。

従つて、これらの染料を電荷制御剤として含有したトナーを複写機に用い現像すると、複写回数が増大に従い、染料が分解あるいは変質し、耐久中にトナーの劣化を引き起こす。又、一般に正帯電性として知られている物質はその多くが暗色であり、鮮やかな有彩色現像剤に含有させることができないという欠点がある。

又、正電荷制御性の染料は、親水性のものが多く、これらの樹脂中への分散不良のために、溶融混練後、粉砕した際には、染料がトナー表面に露出する。高温条件下での該トナーの使用の際には、これら染料が親水性であるがために

良質な画像が得られないという欠点を有している。

この様に、従来の正電荷制御性を有する染料をトナーに用いた際には、トナー粒子間に於いて、あるいは、トナーとキャリアー間、トナーとスリーブのごときトナー担持体間に於いて、トナー粒子表面に発生電荷量にバラツキを生じ、現像カブリ、トナー飛散、キャリアー汚染等の障害が発生する。またこれらは、複写枚数を多く重ねた際に特に顕著な現象となつて現われ、実質上、複写機には適さない結果となる。

又、高温条件下に於いては、トナー画像の転写効率が著しく低下し、使用に耐えないものである。又、常温常湿に於いてさえも、該トナーを長期保存した際には、用いた正電荷制御性の染料の不安定性のために、トナー凝集を起こし、使用不可能になる場合が多い。

即ち、本発明の目的は、トナー粒子間、またはトナーとキャリアー間、一成分現像の場合のトナーと、スリーブの如きトナー担持体との間

の摩擦帯電量が安定で、かつ摩擦帯電量分布がシャープで均一であり、使用する現像システムに適した帯電量にコントロールできる現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、潜像に忠実な現像、及び転写を行なわしめる現像剤、即ち、現像時のバックグラウンド領域におけるトナーの付着すなわち、カブリや、潜像のエッジ周辺へのトナーの飛び散りがなく、高い画像濃度が得られ、ハーフトーンの再現性の良い現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、現像剤を長期にわたり連続使用した際も、初期の特性を維持し、トナーの凝集や、帯電特性の変化のない現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、温度、湿度の変化に影響を受けない安定した画像を再現する現像剤、特に高温時及び低温時の転写時の飛び散りや転写ぬけなどのない転写効率の高い現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、長期間の保存でも初期の

特性を維持する保存安定性の優れた現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、鮮やかな有彩色現像剤の提供にある。

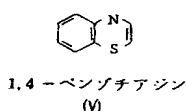
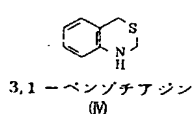
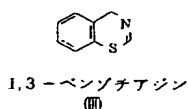
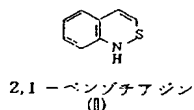
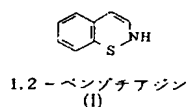
本発明者らは、上記の如き従来の正電荷性トナーにまつわる種々の問題点を解決し、均一に強く正電荷に帯電し、負の静電荷像を可視化して高品質な画像を与える電子写真用現像剤を提供する事を目的として鋭意研究せる結果、正電荷制御剤としてベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体を現像剤に含有させれば優れた種々の特性を示す電子写真用現像剤が得られる事を見出した。

現像剤のトナーには、必要に応じて結着樹脂、着色剤、添加剤などを用いる。

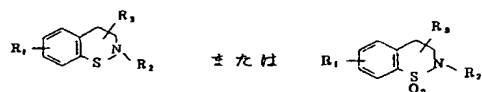
上記、正電荷制御剤はベンゾチアジン自体でももちろん有効であるが、取り扱い、帯電安定性を考慮した場合、その誘導体が好ましい。

ベンゾチアジンは次の(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)が知られており、そのいずれも実質的效果は同程

度である。



これらの誘導体としては、例えば 1,2-ベンゾチアジンを骨格とするものがあり、一般式



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、ハロゲン、ア

一般式



(ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は前記と同意義を表わす。) で表わされるものがある。

2,1-ベンゾチアジン及び 3,1-ベンゾチアジンも同様に定義できる。

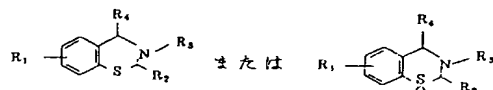
これらの置換基によるベンゾチアジン系誘導体の荷電制御効果は、基本的にはチアジン骨格に依存し、置換基を種々選定する事により、色、融点が異なり、必要に応じて選択すれば良い。

これらベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体の少くとも一種以上を現像剤に含有させる方法としては、トナー粒子の内部に添加(内添)する方法と外部に添加(外添)する方法とがある。内添する場合は、その含有量はトナーの結着樹脂 100 重量部に対し 0.5 ~ 5.0 重量部が望ましい。又、外添する場合は、樹脂 100 重量部に対し、0.01 ~ 4.0 重量部が望

特開昭59-197051(3)

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、エステル基、アルコキシカルボニル基、フェニル基、置換フェニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、ニトロ基、イミノ基、フェニルイミノ基、シアノ基、置換アゾ基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、オキシ基または窒素、イオウあるいは酸素を含む複素環のいずれかの置換基を表わす。) で表わされる。

1,3-ベンゾチアジンを骨格とする誘導体としては一般式



(ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は前記と同意義を表わす。) で表わされるものがある。

また 1,4-ベンゾチアジンを骨格とする誘導体としては

ましい。

トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-αクロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリ

ロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

本発明のトナーにおいては、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用される。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染顔料がある。

トナーを磁性トナーとする場合には、強磁性元素及びこれらを含む合金、化合物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、

#### 特開昭59-197051(4)

コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金など従来より磁性材料として知られている磁性粉を含有せしめてもよい。

トナーには必要に応じて添加剤を混合しても良い。そのような添加剤としては例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレンなど）、また流動性付与剤、ケーキング防止剤（例えばコロイダルシリカなど）、あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等がある。

以上のトナー構成を、マイクロカプセルトナーにおいて、壁材、芯材あるいはその両方に担持させることも可能である。

トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリア粒子と混合し、電気的潜像の現像剤として用いてもよい。

トナーの製造にあつては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によつて

構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によつて得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合法トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

本発明の現像剤は種々の現像方法に適用される。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、フアーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法などがある。

又、スリーブ等の現像剤担持体に現像剤を保持させる場合には、磁力、静電気力、影像力、機械的な力等を利用することが可

能である。

以下に実施例を述べるが、本発明がそれにより何ら制約されることはない。尚、すべて部数は重量部である。

#### 〔実施例1〕

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体	100部
フタロシアニン系青色染料	10部
3-ベンゾイル-2-(2-ビベリジノエチル)-3,4-ジヒドロ-2H-1,2-ベンゾチアジン-4-オン, 1,1-ジオキシド	5部

からなる平均粒径8μmのトナー100部に、鉄粉キャリア1000部を混合し、現像剤とした。

該現像剤を用い、キャノン製NP-8500複写機にて画出しを行なつたところ、鮮やかな青色を呈するカブリのない良好な画像が得られ、その画像は10万枚画出し後も変わらなかつた。

又、35℃、90%RHという高湿環境下及び15℃、10%RHという低湿下でも、常湿とほとんど差のない画像が得られた。

## 〔実施例2〕

ステレン-ブチルメタクリレート 100部  
マグネタイト 70部

実施例1で用いたベンゾチアジン5部からなるトナーを用い、負電荷潜像を形成するように改造したキャノン製NP-200複写機で画像を出したところ、カブりのない良好な画像が得られ、1万枚の画出し後も、尚、良好な状態を継続した。

又、35℃、90% RHという高湿下及び15℃、10% RHという低湿下でも常湿とほとんど差のない画像が得られた。

## 〔実施例3〕

1-メチル-3-エトキシカルボニル-4-ヒドロキシ-1H-2,1-ベンゾチアジン2,2-ジオキサイドを用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例4〕

2-エチルアミノ-4-フェニル-6-クロル-4H-3,1-ベンゾチアジンを2部用いる

他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例5〕

2-エチルアミノ-4-メチル-4H-3,1-ベンゾチアジンを5部用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例6〕

2-アミノ-4-フェニル-4H-3,1-ベンゾチアジンを用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔比較例1〕

実施例1において3-ベンゾイル-2-(2-ビベリジノエチル)-3,4-ジヒドロ-2H-1,2-ベンゾチアジン-4-オン、1,1-ジオキサイドを用いない他は実施例1と同様に実験を行なつたところ、濃度が低く、飛び散りカブりの多い画像しか得られなかつた。

## 〔比較例2〕

実施例2において、実施例1で用いたベンゾ

チアジンを用いない他は実施例2と同様に実験を行なつたところ、カブりの多い画像が得られ、500枚連続に画像を得たところ、ごくうすい画像しか得られなかつた。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 敏 一





⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197051

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月 8 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 現像剤

⑯ 特 願 昭58—72431

⑰ 出 願 昭58(1983) 4 月25日

⑱ 発 明 者 竹之内雅典  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 浦和茂登男  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑱ 発 明 者 末松浩之

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 今井栄一

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑳ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号

㉑ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

現像剤

2. 特許請求の範囲

ベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体を含む現像剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる現像剤に関し、特に正帯電性現像剤に関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書等、多数の方法が知られている。

又、電氣的潜像を現像剤（一般にトナー）を用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,874,063号、同2,618,552号、同2,221,776号、同3,909,258号各明細書等に記載されている如く、種々知られている。

これらの現像法に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。例えば、

ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1～30μ程度に微粉砕した粒子がトナーとして用いられている。磁性トナーとしてはマグネタイトなどの磁性体粒子を含有せしめたものが用いられている。いわゆる二成分現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリアー粒子と混合されて用いられる。

この様な乾式現像用トナーに用いられる正電荷制御剤としては、例えば一般にアミノ化合物、第4級アンモニウム化合物および有機染料特に塩基性染料とその塩である。通常の正電荷制御剤は、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニヤ及びクリスタルバイオレット等である。特にニグロシン塩基及び、ニグロシンヒドロクロライドがしばしば正電荷制御剤として用いられている。これらは、通常熱可塑性樹脂に添加され、加熱溶融分

散し、これを微粉砕して、必要に応じて適当な粒径に調整され使用される。

しかしながら、これらの電荷制御剤としての染料は、構造が複雑で性質が一定していなく、安定性に乏しい。また、熱混練時の分解、機械的衝撃、摩擦、温湿度条件の変化、などにより分解又は変質し、電荷制御性が、低下する現象を生ずる。

従つて、これらの染料を電荷制御剤として含有了トナーを複写機に用い現像すると、複写回数が増大に従い、染料が分解あるいは変質し、耐久中にトナーの劣化を引き起こす。又、一般に正帯電性として知られている物質はその多くが暗色であり、鮮やかな有彩色現像剤に含有させることができないという欠点がある。

又、正電荷制御性の染料は、親水性のものが多く、これらの樹脂中への分散不良のために、溶解混練後、粉砕した際には、染料がトナー表面に露出する。高湿条件下での該トナーの使用の際には、これら染料が親水性であるがために

の摩擦帯電量が安定で、かつ摩擦帯電量分布がシャープで均一であり、使用する現像システムに適した帯電量にコントロールできる現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、潜像に忠実な現像、及び転写を行なわしめる現像剤、即ち、現像時のバックグラウンド領域におけるトナーの付着すなわち、カブリや、潜像のエッジ周辺へのトナーの飛び散りがなく、高い画像濃度が得られ、ハーフトーンの再現性の良い現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、現像剤を長期にわたり連続使用した際も、初期の特性を維持し、トナーの凝集や、帯電特性の変化のない現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、温度、湿度の変化に影響を受けない安定した画像を再現する現像剤、特に高湿時及び低湿時の転写時の飛び散りや転写ぬけなどのない転写効率の高い現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、長期間の保存でも初期の

## 特開昭59-197051 (2)

良質な画像が得られないという欠点を有している。

この様に、従来の正電荷制御性を有する染料をトナーに用いた際には、トナー粒子間に於いて、あるいは、トナーとキャリアー間、トナーとスリーブのごときトナー担持体間に於いて、トナー粒子表面に発生電荷量にバラツキを生じ、現像カブリ、トナー飛散、キャリアー汚染等の障害が発生する。またこれらは、複写枚数を多く重ねた際に特に顕著な現象となつて現われ、実質上、複写機には適さない結果となる。

又、高湿条件下に於いては、トナー画像の転写効率が著しく低下し、使用に耐えないものである。又、常温常湿に於いてさえも、該トナーを長期保存した際には、用いた正電荷制御性の染料の不安定性のために、トナー凝集を起こし、使用不可能になる場合が多い。

即ち、本発明の目的は、トナー粒子間、またはトナーとキャリアー間、一成分現像の場合のトナーと、スリーブの如きトナー担持体との間

特性を維持する保存安定性の優れた現像剤の提供にある。

さらに他の目的は、鮮やかな有彩色現像剤の提供にある。

本発明者らは、上記の如き従来の正電荷性トナーにまつわる種々の問題点を解決し、均一に強く正電荷に帯電し、負の静電荷像を可視化して高品質な画像を与える電子写真用現像剤を提供する事を目的として鋭意研究せる結果、正電荷制御剤としてベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体を現像剤に含有させれば優れた種々の特性を示す電子写真用現像剤が得られる事を見出した。

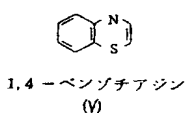
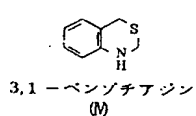
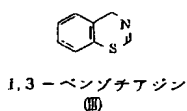
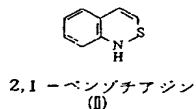
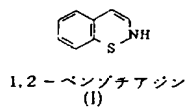
現像剤のトナーには、必要に応じて結着樹脂、着色剤、添加剤などを用いる。

上記、正電荷制御剤はベンゾチアジン自体でももちろん有効であるが、取り扱い、帯電安定性を考慮した場合、その誘導体が好ましい。

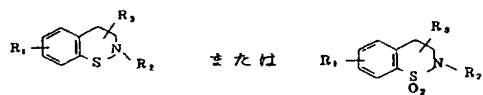
ベンゾチアジンは次の(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)が知られており、そのいずれも実質的效果は同程



度である。



これらの誘導体としては、例えば 1,2-ベンゾチアジンを骨格とするものがあり、一般式



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、ハロゲン、ア

一般式



(ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は前記と同意義を表わす。) で表わされるものがある。

2,1-ベンゾチアジン及び 3,1-ベンゾチアジンも同様に定義できる。

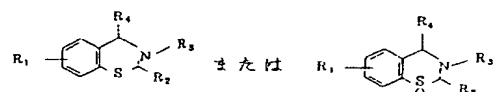
これらの置換基によるベンゾチアジン系誘導体の荷電制御効果は、基本的にはチアジン骨格に依存し、置換基を種々選定する事により、色、融点が異なり、必要に応じて選択すれば良い。

これらベンゾチアジンまたはベンゾチアジン系誘導体の少くとも一種以上を現像剤に含有させる方法としては、トナー粒子の内部に添加(内添)する方法と外部に添加(外添)する方法とがある。内添する場合は、その含有量はトナーの結着樹脂 100 重量部に対し 0.5 ~ 5.0 重量部が望ましい。又、外添する場合は、樹脂 100 重量部に対し、0.01 ~ 4.0 重量部が望

特開昭59-197051(3)

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、エステル基、アルコキシカルボニル基、フェニル基、置換フェニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、ニトロ基、イミノ基、フェニルイミノ基、シアノ基、置換アゾ基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、オキシ基または窒素、イオウあるいは酸素を含む複素環のいずれかの置換基を表わす。) で表わされる。

1,3-ベンゾチアジンを骨格とする誘導体としては一般式



(ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は前記と同意義を表わす。) で表わされるものがある。

また 1,4-ベンゾチアジンを骨格とする誘導体としては

ましい。

トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-αクロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリ

ロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

本発明のトナーにおいては、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用される。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染料がある。

トナーを磁性トナーとする場合には、強磁性元素及びこれらを含む合金、化合物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、

#### 特開昭59-197051(4)

コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金など従来より磁性材料として知られている磁性粉を含有せしめてもよい。

トナーには必要に応じて添加剤を混合しても良い。そのような添加剤としては例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレンなど）、また流動性付与剤、ケーキング防止剤（例えばコロイダルシリカなど）、あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等がある。

以上のトナー構成を、マイクロカプセルトナーにおいて、壁材、芯材あるいはその両方に担持させることも可能である。

トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリア粒子と混合し、電気的潜像の現像剤として用いてもよい。

トナーの製造にあつては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によつて

構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によつて得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合法トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

本発明の現像剤は種々の現像方法に適用される。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、フアーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法などがある。

又、スリーブ等の現像剤担持体に現像剤を保持させる場合には、磁力、コーロン力、静電気力、影像力、機械的な力等を利用することが可

能である。

以下に実施例を述べるが、本発明がそれにより何ら制約されることはない。尚、すべて部数は重量部である。

#### 〔実施例1〕

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体	100部
フタロシアニン系青色染料	10部
3-ベンゾイル-2-(2-ビベリジノエチル)-3,4-ジヒドロ-2H-1,2-ベンゾチアジン-4-オン, 1,1-ジオキシド	5部

からなる平均粒径8μmのトナー100部に、鉄粉キャリア1000部を混合し、現像剤とした。

該現像剤を用い、キャノン製NP-8500複写機にて画出しを行なつたところ、鮮やかな青色を呈するカブリのない良好な画像が得られ、その画像は10万枚画出し後も変わらなかつた。

又、35℃、90%RHという高湿環境下及び15℃、10%RHという低湿下でも、常湿とほとんど差のない画像が得られた。

## 〔実施例2〕

ステレン-ブチルメタクリレート 100部  
マグネタイト 70部

実施例1で用いたベンゾチアジン5部からなるトナーを用い、負電荷潜像を形成するように改造したキャノン製NP-200複写機で画像を出したところ、カブリのない良好な画像が得られ、1万枚の画出し後も、尚、良好な状態を継続した。

又、35℃、90% RHという高湿下及び15℃、10% RHという低湿下でも常湿とほとんど差のない画像が得られた。

## 〔実施例3〕

1-メチル-3-エトキシカルボニル-4-ヒドロキシ-1H-2,1-ベンゾチアジン2,2-ジオキサイドを用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例4〕

2-エチルアミノ-4-フェニル-6-クロル-4H-3,1-ベンゾチアジンを2部用いる

他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例5〕

2-エチルアミノ-4-メチル-4H-3,1-ベンゾチアジンを5部用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔実施例6〕

2-アミノ-4-フェニル-4H-3,1-ベンゾチアジンを用いる他は、実施例1と同様に実験を行なつたところ、良好な結果が得られた。

## 〔比較例1〕

実施例1において3-ベンゾイル-2-(2-ビベリジノエチル)-3,4-ジヒドロ-2H-1,2-ベンゾチアジン-4-オン、1,1-ジオキソドを用いない他は実施例1と同様に実験を行なつたところ、濃度が低く、飛び散りカブリの多い画像しか得られなかつた。

## 〔比較例2〕

実施例2において、実施例1で用いたベンゾ

チアジンを用いない他は実施例2と同様に実験を行なつたところ、カブリの多い画像が得られ、500枚連続に画像を得たところ、ごくうすい画像しか得られなかつた。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 敏 一

